

Ex. A-17840

überreicht vom
Verfasser.



Sonderabdruck

aus

Zeitschrift

für

**Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel,
sowie der Gebrauchsgegenstände.**

Herausgegeben von

Dr. K. v. Buchka,
(Berlin)

Dr. A. Hilger,
(München)

Dr. J. König,
(Münster i. W.)

Redaktion: Dr. A. Bömer, Münster i. W.

Verlag von Julius Springer in Berlin N.

Die

Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel u. s. w.

(Neue Folge der „Vierteljahresschrift über die Fortschritte auf dem Gebiete der Chemie der Nahrungs- und Genussmittel etc.“ und der „Forschungs-Berichte über Lebensmittel und ihre Beziehungen zur Hygiene etc.“)

erscheint monatlich zwei Mal in Heften von 48 Seiten. Sie bringt, unterstützt von hervorragenden Fachgenossen, Originalarbeiten aus dem Gesamtgebiete der Nahrungsmittelchemie, sowie der forensen Chemie, und berichtet über die in anderen Zeitschriften veröffentlichten einschlägigen Arbeiten, über die Fortschritte auf verwandten Gebieten, über die Thätigkeit der Untersuchungsanstalten u. s. w. Auch die bezüglichen gesetzlichen Bestimmungen und Verordnungen finden Aufnahme.

Originalarbeiten sind einem der umseitig genannten Herausgeber einzusenden.

Alle sonstigen die Redaktion betreffenden Mittheilungen und Sendungen werden erbeten unter der Adresse

Dr. A. Bömer in Münster i. W.
(Agrikulturchemische Versuchsstation.)

kann durch den Buchhandel, die Post (Post-Zeitungs-Preisliste für 1902 No. 8542) oder auch von der Verlagshandlung zum Preise von M. 30,— für den Jahrgang bezogen werden.

Anzeigen werden zum Preise von 40 Pf. für die einspaltige Petitzeile angenommen.

Bei jährlich 3 6 12 24 maliger Aufnahme
werden 10 20 40 50% Rabatt gewährt.

Beilagen werden nach Vereinbarung beigelegt.

Verlagsbuchhandlung von Julius Springer
in Berlin N., Monbijouplatz 3.

Zeitschrift
für
Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel,
sowie der Gebrauchsgegenstände.

Heft 6.

15. März 1902.

5. Jahrgang.

**Ueber die Giftigkeit und Schädlichkeit einiger
Theerfarbstoffe.**

Von

Prof. Dr. G. W. Chlopin,

Vorsteher des Hygienischen Institutes der kaiserlichen Universität zu Dorpat (Jurjew).

Die vor einiger Zeit in dieser Zeitschrift¹⁾ erschienene Abhandlung von Johannes Frentzel: „Ueber die angebliche Giftigkeit der Farbstoffe „Mandarin“ und „Metanilgelb““ veranlasst mich, einen Theil meiner die Farbstoffe betreffenden Untersuchungen schon jetzt zu veröffentlichen.

Ich habe bis jetzt 34 Farbstoffe²⁾ auf ihre Schädlichkeit bei innerlichem und äusserlichem Gebrauch untersucht und darunter auch „Mandarin“ (Orange II) und „Metanilgelb“ (Orange MN), zwei Farbstoffe, welche von Th. Weyl als giftig bezeichnet worden sind.

„Metanilgelb“ wurde von der Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation in Berlin, „Mandarin“ von Bayer und Kegel in Leipzig bezogen. Beide Farbstoffe gehören zu den Azoverbindungen.

Meine Untersuchungen über beide Farbstoffe lieferten folgende Ergebnisse:

I. Versuche mit Metanilgelb (Orange MN).

1. Versuch am Hunde.

Der Hund wog 6552 g und hatte normalen Harn. Der Farbstoff wurde mittels Sonde gegeben. Die Farbstoffmengen und die Harnbeschaffenheit während des Versuches waren folgende:

¹⁾ Diese Zeitschrift 1901, 4, 968.

²⁾ Anilin-Grün, Anilin-Orange GG, Anilin-Orange T, Auramin, Azoflavin II, Azofuchsin G, Azosäuregelb C, Bayrisch-Blau DBF, Bayrisch-Blau DSF, Benzoflavin II, Benzopurpurin, Brillantgrün, Chinolingelb, Chrysanilin (Phosphin), Cerise DN, Citronin (Curcumin, Neugelb), Cörulein S, Diphenylorange, Erica, Echt-Blau RR und B, Jodeosin, Jodgrün, Magdalaroth, Metanilgelb (Orange MN), Methylengrün G, Methylorange, Mandarin (Orange II), Phloxin, Ponceau RR, Primulin, Pyrotin RR, Sauergrün, Ursol D, Victoriagelb (Gelb T).

i 205 419318

Versuchstage 1901	Gegebene Farbstoffmenge g	Beschaffenheit des Harnes
18. Mai	2	—
19.—21. "	—	Orangegelb, sauer; frei von Eiweiss.
22. "	2	Orangeroth; frei von Eiweiss.
24. "	2	Roth bis dunkelbraun; frei von Eiweiss.
26. "	2	
28. "	2	
30. "	2	
1. Juni	2	Roth bis dunkelbraun; enthält Spuren von Eiweiss.
4. "	3	
6. "	3	
8. "	2	
9.—17. "	—	Allmählich heller werdend; Spuren von Eiweiss.
18. "	—	Normal gefärbt; Spuren von Eiweiss.
28. "	—	Eiweiss verschwunden.

Der Hund hat demnach 22 g Metanilgelb verschluckt und ist dabei ganz gesund geblieben.

2. Versuch am Menschen (Selbstversuch).

Am 30. Oktober 1901 um 3 Uhr nachmittags habe ich 0,2 g Metanilgelb eingenommen, doppelt so viel, als die Versuchsperson von J. Frentzel. Der Geschmack des Farbstoffes war etwas bittersalzig. Um 4 Uhr habe ich das Mittagessen mit gewöhnlichem Appetite genossen und den Rest des Tages fühlte ich mich ganz gesund und arbeitsfähig. Die Menge des Harns war normal, er nahm nur eine etwas stärker gelbe Farbe an, als er gewöhnlich hatte. Der Harn von 3 Uhr nachmittags bis um 9 Uhr morgens des 31. Oktobers wurde gesammelt und untersucht. Wolle konnte man durch den Harn deutlich gelb färben. Nach dem Zufügen von 2 ccm konc. Schwefelsäure zu 60 ccm des Harns wurde eine rothe Färbung erhalten. Die Kontrollprobe blieb unter diesen Bedingungen unverändert gelb.

Meine beiden Versuche mit Metanilgelb am Hunde und am Menschen stimmen also gut mit denen von J. Frentzel überein und stehen in keinem Widerspruch mit den Versuchen von Th. Weyl, da dieser viel grössere Mengen als ich, nämlich zweimal 10 g, anwendete.

II. Versuche mit Mandarin (Orange II).

1. Versuch am Hunde.

Der Hund wog 8600 g. Der Harn war ganz normal. Der Farbstoff wurde

mittels Sonde gegeben. Die Farbstoffmengen, das Befinden des Hundes und die Beschaffenheit des Harns waren folgende:

Versuchstage	Gegebene Farbstoffmenge	Befinden des Hundes	Beschaffenheit des Harnes
1901	g		
27. August	3	—	—
28. "	—	—	} dunkelroth; frei von Eiweiss.
29. "	3	—	
30. "	3	Erbrechen; munter; gute Fresslust	} orangeroth.
31. "	2	Erbrechen hat aufgehört; Diarrhoe	
1. Septbr.	2	munter; gute Fresslust	
2. "	3	—	braunroth, etwas trübe.
3. "	3	Diarrhoe dauert fort	klar.
4. "	—	Diarrhoe schwächer	dunkelbraun.
5. "	—	—	heller.
6. "	—	Diarrhoe sehr schwach; Gewicht 8599 g	orange.
8. "	—	Diarrhoe verschwunden	normal.

2. Versuch am Menschen (Selbstversuch).

Am 1. November nachmittags 3 Uhr habe ich 0,2 g Mandarin in Gelatinkapsel eingenommen; um 4 $\frac{1}{2}$ Uhr nachmittags war der Harn stark rothorange gefärbt. Um 6 Uhr abends machte sich Trockenheit im Rachenschlund und ein schlechter Geschmack bemerkbar. Um 6 $\frac{1}{2}$ Uhr abends fühlte ich mich sehr schlecht. Der Kopf schwindelte mir und ich konnte in Folge der Lähmung nicht fortfahren zu sitzen und zu schreiben. Das Blut stieg zum Kopfe und floss ab. Sehr unangenehmes Allgemeinbefinden. Bei der Bewegung in frischer Luft besserte sich das Unwohlsein etwas, verging aber nicht. Um 7 $\frac{1}{2}$ Uhr fühlte ich mich so schlecht, dass ich Natrium sulfuricum als Gegenmittel einnahm. Das Unwohlsein dauerte, sich allmählich vermindernd, bis 11 Uhr abends fort. Um diese Zeit war der Harn normal gelb gefärbt. Um Mitternacht war ich wieder ganz gesund.

Mein Hund von 8,6 kg Gewicht hat also in Gaben von 2—3 g täglich im Ganzen 19 g Mandarin im Laufe von acht Tagen eingenommen; schon nach dem Verschlucken von 9 g des Farbstoffes stellte sich Erbrechen und Diarrhoe ein. Seitdem dauerte die Diarrhoe während des ganzen Versuchs und noch 4 Tage nach der letzten Gabe Mandarin fort. Das Allgemeinbefinden und der Appetit waren die ganze Zeit über gut. Zwölf Tage nach Anfang des Versuchs war das Thier wieder ganz gesund.

Bei dem Hunde von Th. Weyl erschienen Erbrechen und Diarrhoe nach der ersten Gabe von 5 g; nach der zweiten Gabe von 7 g, welche neun Tage später erfolgte, frass der Hund nicht mehr, hatte wieder Diarrhoe und Eiweiss im Harn. Die dritte Gabe von 2 g, welche der Hund nach vier Tagen bekam, rief Diarrhoe, vollständige Appetitlosigkeit und nach sechs Tagen den Tod hervor. Dieser Hund von 10,5 kg Gewicht starb also, obgleich er schwerer war, als mein Hund, durch 14 g Mandarin, während mein Hund 19 g verschluckte und am Leben blieb. Dieser Unterschied könnte vielleicht dadurch erklärt werden, dass Weyl grössere Dosen des Farbstoffes gegeben hat (5—7 g), als ich (2—3 g).

J. Frentzel, der die Versuche Weyl's wiederholte, gab einem Hunde von 9,8 kg Gewicht auf einmal 10 g Mandarin. Das Thier hatte schon an demselben Tage Diarrhoe, welche im Ganzen drei Tage fort dauerte. Am fünften Tage war der Hund wieder ganz gesund und sein Harn wieder normal gefärbt.

Sein anderer Hund von 5,8 kg Gewicht zeigte Diarrhoe schon nach einer Gabe von 1 g, blieb aber in jeder anderen Hinsicht ganz gesund.

Der erste von diesen Versuchen stimmt gut mit dem Anfange des Versuches von Weyl überein. Man kann nur bedauern, dass J. Frentzel diesen Versuch nicht fortsetzte und nach einer grossen Dosis abgebrochen hat, um, nachdem der Hund wieder normal geworden war, zu längerer Fütterung bei täglichen Gaben von 0,5 g Farbstoff überzugehen. Diese kleinen Dosen erhielt der Hund an neun Tagen und war dabei ganz gesund und munter.

Der andere Versuch von J. Frentzel stimmt mit dem meinigen überein, obgleich er eine dreimal kleinere Dosis und zwar diese nur einmal gegeben hat.

Auf Grund aller dieser Thierversuche muss man zu dem Schlusse kommen, dass Mandarin schon von der Dosis von 1—2 g ab, wenn nicht giftig, so doch schädlich wirkt. Grössere Mengen (5—10 g) sind bei einmaliger Gabe durchaus giftig; bei wiederholten Gaben von 5—7 g gehen die Versuchsthiere zu Grunde.

Betrachten wir nun die Versuche an Menschen. Wir haben nur zwei Versuche zu vergleichen, einen von J. Frentzel und meinen Selbstversuch.

Die Versuchsperson von J. Frentzel nahm einmal 0,1 g Mandarin ohne schädliche Folge. Ich nahm ebenfalls einmal 0,2 g dieses Farbstoffes und erhielt deutliche Zeichen der Vergiftung so deutliche, dass ich mich niemals mehr entschliessen könnte, solche Versuche an mir selbst oder an anderen Personen zu wiederholen.

Zum Schlusse glaube ich aus meinen Versuchen folgende Schlussfolgerungen ziehen zu dürfen:

1. Das Metanilgelb ist in Gaben von 2—3 g täglich für Hunde und in solchen von 0,2 g für Menschen nicht giftig und kann deshalb vom praktischen Standpunkte aus vielleicht als unschädlich bezeichnet werden.

2. Was das Mandarin anbetrifft, so muss es nach meinen Versuchen als schädlich bezeichnet werden, weil es bei Hunden schon in kleinen Gaben von 2 g täglich bedeutende Störungen, Erbrechen, Diarrhoe hervorrufen kann.

Für Menschen scheinen noch kleinere Gaben dieses Farbstoffes (0,2 g) giftig zu sein. Ich kann deshalb mit dem Schlusse von J. Frentzel nicht übereinstimmen, dass „Mandarin wie Metanilgelb in den kleinen Dosen, in welchen es mit Nahrungs- und Genussmitteln während 24 Stunden in den menschlichen Körper gelangen kann, schwerlich, auch bei häufiger Aufnahme eine schädliche Wirkung äussern kann“.

Zugleich widerlegen meine Versuche meines Erachtens nicht die Versuche von Th. Weyl, da ich kleinere Gaben der zu untersuchenden Farbstoffe verabreichte als Weyl und deshalb etwas andere Ergebnisse erhalten konnte.

J. Frentzel, der noch kleinere Dosen der Farbstoffe brauchte, denkt, wie es scheint, über seine Versuche anders.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Die Nahrungsmittelgesetzgebung im Deutschen Reiche.

Eine Sammlung der Gesetze und wichtigsten Verordnungen betreffend den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen, nebst den amtl. Anweisungen zur chemischen Untersuchung derselben

von **Dr. K. von Buchka,**

Professor, Regierungsrath und Abtheilungsvorsteher im Kaiserl. Gesundheitsamte.

Mit in den Text gedruckten Figuren.

Kartonirt Preis M. 4.—.

Hilfsbuch für Nahrungsmittel-Chemiker

zum Gebrauch im Laboratorium

für die Arbeiten der Nahrungsmittelkontrolle, der gerichtlichen Chemie und anderen Zweige der öffentlichen Chemie

verfasst von

Dr. A. Bujard und Dr. Ed. Baier.

Zweite umgearbeitete Auflage.

Mit in den Text gedruckten Abbildungen. — In Leinwand gebunden Preis M. 10.—.

Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel.

Von **Dr. J. König,**

Geh. Regierungsrath, o. Hon.-Professor an der Kgl. Akademie und Vorsteher der agrik.-chem. Versuchsstation in Münster i. W.

Vierte vollständig umgearbeitete und stark vermehrte Auflage.

— In drei Bänden. —

Unter der Presse.

Procentische Zusammensetzung und Nährgeldwerth der Menschlichen Nahrungsmittel nebst Kostrationen und Verdaulichkeit einiger Nahrungsmittel.

Graphisch dargestellt von

Dr. J. König,

o. Hon.-Professor der Kgl. Akademie und Vorsteher der landwirthschaftlichen Versuchsstation Münster i. W.

Siebente verbesserte Auflage.

Preis M. 1.20.

Mikroskopie der Nahrungs- und Genussmittel

aus dem Pflanzenreiche.

Von **Dr. J. Moeller,**

o. ö. Professor der Pharmakologie und Pharmakognosie an der Universität Innsbruck.

Mit 308 in den Text gedruckten Holzschnitten. — Preis M. 16.—; in Leinwand gebunden M. 17.20.

Grundlagen für den Nachweis von Giftstoffen

bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen.

Für Chemiker, Pharmaceuten und Mediciner bearbeitet

von **Dr. Carl Kippenberger,**

Professor der Chemie, Direktor des chemischen und des toxikologischen Laboratoriums der medicinisch-pharmaceutischen Landeshochschule in Kairo.

Mit in den Text gedruckten Figuren. — In Leinwand gebunden Preis M. 6.—.

Zeitschrift für angewandte Chemie.

Organ des Vereins Deutscher Chemiker.

Begründet von **Dr. Ferdinand Fischer.**

Herausgegeben von

Dr. H. Caro und Dr. L. Wenghöffer.

Preis für den Jahrgang M. 20.—. Im Buchhandel auch Vierteljahres-Abonnements zu M. 5.—.

Die Zeitschrift erscheint wöchentlich in Heften von etwa 24 Seiten und berichtet, unterstützt von hervorragenden Fachleuten, in übersichtlicher Anordnung über alle das Gesamtgebiet der angewandten Chemie betreffenden Vorkommnisse und Fragen in *Originalarbeiten* und *Berichten* aus etwa 170 deutschen und ausländischen Zeitschriften, sowie über die hierher gehörenden *Patente* des In- und Auslandes.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Verlag von Julius Springer

Die physikalischen und chemischen der quantitativen Bestimmung organischer Substanzen

Von Dr. Wilhelm Vauquelin

Privatdocent an der techn. Hochschule zu Darmstadt.

Mit in den Text gedruckten Abbildungen.

Zwei Bände.

Preis: Geheftet M. 24,—, in Leinwand gebunden M. 26,40.

Die Verunreinigung der Gewässer

deren schädliche Folgen, sowie die Reinigung von Trink- und Schmutzwasser.

Mit dem Ehrenpreis Sr. Majestät des Königs Albert von Sachsen gekrönte Arbeit

von Dr. J. König,

Geh. Regierungsrath, o. Professor an der Königl. Akademie und Vorsteher der agrikulturchemischen Versuchsstation in Münster i. W.

Zweite, vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage.

Zwei Bände. Mit 156 Textfiguren und 7 lithogr. Tafeln.

Preis M. 26,—; in zwei Leinwandbände gebunden M. 28,40.

Mikroskopische Wasseranalyse.

Anleitung zur Untersuchung des Wassers

mit besonderer Berücksichtigung von Trink- und Abwasser.

Von Dr. C. Mez,

Professor an der Universität zu Breslau.

Mit 8 lithographirten Tafeln und in den Text gedruckten Abbildungen.

Preis M. 20,—; in Leinwand gebunden M. 21,60.

Die Untersuchung des Wassers.

Ein Leitfaden zum Gebrauch im Laboratorium für Aerzte, Apotheker und Studierende

von Dr. W. Ohlmüller,

Regierungsrath und Mitglied des Kaiserlichen Gesundheitsamtes.

Zweite, durchgesehene Auflage.

Mit 75 Textfiguren und einer Lichtdrucktafel. — In Leinwand gebunden Preis M. 5,—.

Die chemische Untersuchung und Beurtheilung des Weines.

Unter Zugrundelegung der amtlichen, vom Bundesrathe erlassenen

„Anweisung zur chemischen Untersuchung des Weines“

bearbeitet von

Dr. Karl Windisch,

Ständigem Hilfsarbeiter im Kaiserlichen Gesundheitsamte, Privatdocenten an der Universität Berlin.

Mit 33 in den Text gedruckten Figuren. — In Leinwand gebunden Preis M. 7,—.

Sammlung der Bestimmungen

über die

Prüfung der Nahrungsmittel-Chemiker

für das Deutsche Reich und die einzelnen Bundesstaaten.

Kartonirt Preis M. 1,—.

Vereinbarungen

zur einheitlichen Untersuchung und Beurtheilung von

Nahrungs- und Genussmitteln sowie Gebrauchsgegenständen

für das Deutsche Reich.

Ein Entwurf, festgestellt nach den Beschlüssen der auf Anregung des Kaiserl. Gesundheitsamtes einberufenen Kommission deutscher Nahrungsmittel-Chemiker.

Heft I. Preis M. 3,—. Heft II. Preis M. 5,—. Heft III. (Ende 1901 unter der Presse.)

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.